

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-268051
(43)Date of publication of application : 24.09.1992

(51)Int.Cl. C22C 38/00
B22F 1/02
C22C 19/07
C22C 38/54
H01F 1/053

(21)Application number : 03-048757 (71)Applicant : DOWA MINING CO LTD
(22)Date of filing : 22.02.1991 (72)Inventor : UEDA TOSHIO
KUNO SEIICHI

(54) R-FE-CO-B-C PERMANENT MAGNET ALLOY REDUCED IN IRREVERSIBLE DEMAGNETIZATION AND EXCELLENT IN HEAT STABILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce the irreversible demagnetization (the phenomenon of which the residual magnetic flux density reduced at a high temp. does not recover in the case the temp. is returned to an ordinary one) of an R (rare earth elements)-Fe-Co-B-C permanent magnet and to improve the heat stability of its magnetic properties.
CONSTITUTION: In an R-Fe-Co-M-B-C alloy magnet (where R denotes at least one kind selected from Nd, Pr, Ce, La, Y, Sm, Tb, Dy, Gd, Ho, Er, Tm and Yb and M denotes at least one kind selected from Ti, V, Cr, Mn, Ni, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Pd, Ag, Pt, Au, Al, Cu, Ga, In, Sn, Sb, Pb, Bi, Zn, P, Si, Ge and S), each of the magnetic crystalline grains of the alloy is coated with a grain boundary phase contg. $\leq 16.0\text{wt.\%}$ (not including zero wt.\%) C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-268051

(43)公開日 平成4年(1992)9月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 22 C 38/00	303 D	7325-4K		
B 22 F 1/02	E	7803-4K		
C 22 C 19/07 38/54	E	8928-4K		
	7371-5E		H 01 F 1/04	H
		審査請求 未請求 請求項の数5(全10頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願平3-48757	(71)出願人	000224798 同和鉱業株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号
(22)出願日	平成3年(1991)2月22日	(72)発明者	上田 俊雄 東京都千代田区丸の内一丁目8番2号同和 鉱業株式会社内
		(72)発明者	久野 誠一 東京都千代田区丸の内一丁目8番2号同和 鉱業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 和田 慶治

(54)【発明の名称】 不可逆減磁の小さい熱安定性に優れたR-Fe-Co-B-C系永久磁石合金

(57)【要約】

〔目的〕 R(希土類元素)-Fe-Co-B-C系永久磁石の不可逆減磁(高温時に低下した残留磁束密度が常温に戻した時に元に回復しない現象)を小さくして磁気特性の熱安定性を向上させる。

〔構成〕 R-Fe-Co-M-B-C系合金磁石(但し、RはNd, Pr, Ce, La, Y, Sm, Tb, Dy, Gd, Ho, Er, Tm, Ybより選ばれる少なくとも1種、MはTi, V, Cr, Mn, Ni, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Pd, Ag, Pt, Au, Al, Cu, Ga, In, Sn, Sb, Pb, Bi, Zn, P, Si, Ge, Sより選ばれる少なくとも1種)において、該合金の磁性結晶粒の各々を、16重量%以下(0重量%を含まず)のCを含む粒界相で覆う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 R-Fe-Co-M-B-C系合金磁石(但し、RはNd, Pr, Ce, La, Y, Sm, Tb, Dy, Gd, Ho, Er, Tm, Ybより選ばれる少なくとも1種, MはTi, V, Cr, Mn, Ni, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Pd, Ag, Pt, Au, Al, Cu, Ga, In, Sn, Sb, Pb, Bi, Zn, P, Si, Ge, Sより選ばれる少なくとも1種)において、該合金の磁性結晶粒の各々が、16重量%以下(0重量%を含まず)のCを含む粒界相で覆われていることを特徴とする不可逆減磁の小さい熱安定性に優れた永久磁石合金。

【請求項2】 磁性結晶粒は、粒径が0.3~150μmの範囲にあり、粒界相の厚みが0.001~30μmの範囲にある請求項1に記載の永久磁石合金。

【請求項3】 粒界相の0.05~16重量%が、Cである請求項1または2に記載の永久磁石合金。

【請求項4】 該磁性合金の組成(磁性結晶粒と粒界相とを併せた全体の組成)が、原子百分比でR:10~30%, B:7%以下(0原子%を含まず), C:0.1~20%, Co:40%以下(0原子%を含まず), M:下記所定%の元素Mの少なくとも1種以上(但し、2種以上含む場合のMの合計量は当該元素のうち最も大きいMの値以下), 残部がFeおよび製造上不可避的不純物からなる請求項1, 2または3に記載の永久磁石合金, M元素の含有量(但し、0原子%を含まず)は、Ti:6%以下, V:10%以下, Cr:9%以下, Mn:6%以下, N:6.5%以下, Zr:6.5%以下, Nb:13%以下, Mo:10.5%以下, Hf:6%以下, Ta:11%以下, W:10%以下, Pd:6%以下, Ag:3%以下, Pt:4%以下, Au:4%以下, Al:10%以下, Cu:4.5%以下, Ga:7.5%以下, In:6%以下, Sn:4%以下, Sb:3%以下, Pb:0.8%以下, Bi:5.5%以下, Zn:0.3%以下, P:4.1%以下, Si:8.5%以下, Ge:7%以下, S:2.5%以下である。

【請求項5】 Bは2%未満(0原子%を含まず)である請求項4に記載の永久磁石合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、不可逆減磁の小さい熱安定性に優れたR(希土類元素)-Fe-Co-B-C系の永久磁石合金に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、Sm-Co系磁石の磁力を凌ぐ次世代の永久磁石としてR-Fe-B系磁石が佐川等によって発表されて以来、当該磁石について多くの報告がなされてきた。しかしながら、該磁石はSm-Co系磁石に比べて磁力は優れるものの、その磁気特性の熱安定性及び耐酸化性が著しく劣るという欠点を有する。特に耐酸化性に係わる欠点は、重要な改善課題であり、上述報告の多くはその改善方法を開示している。

【0003】 他方、従来のR-Fe-B又はR-Fe-Co-B

系磁石は環境温度が上昇すると残留磁束密度(Br)および保磁力(iHc)がSm-Co系磁石に比較して著しく低下するという性質がある。すなわち熱安定性に劣るという欠点がある。このような状況下、環境温度の変化に対して磁気特性の安定化を図る手段としては、一般に残留磁束密度の温度依存係数を小さくすること及び室温における保磁力を十分に高くすることが提案されている。前者の改善法としては、磁石のキューリー温度を高める方法が一般的であり、例えば特開昭59-64733号公報では、Feの一部をCoで置換することによりキューリー温度を高め、残留磁束密度の温度依存係数を小さくすることを提案している。他方、環境温度の上昇に伴って、保磁力が急激に低下することは既に述べたところだが、この保磁力の低下がもたらす重大な欠点は、大きな不可逆減磁を招くということである。

【0004】 不可逆減磁とは、高温時低下したBrが室温に戻した時に元に回復しない現象であり、一般に磁石形状の薄型化に伴ってその劣化が顕著になる。この不可逆減磁の劣化は、たとえFeの一部をCoで置換して残留磁束密度の温度依存係数を小さくしても、抜本的な改善には至らない。このため、実使用に際しては環境温度及び形状が厳しく制限され、例えば自動車関係、高速機器等の過酷な用途への適用は困難となる。この不可逆減磁の改善法としては専ら室温におけるiHcを高める方法に頼っているのが実状である。つまり、高温時のiHcの低下を見込んで、室温でのiHcを十分に高くすることによって不可逆減磁を小さくする方法であるが、例えば特開昭59-89401号公報は、Ti, Ni, Bi, V, Nb, Cr, Mo等を添加することにより、室温におけるiHcを高め、不可逆減磁率を小さくすることを教示し、又、特開昭60-32306号公報は、希土類元素成分として、軽希土類元素に加え、Dy, Tb, Ho, Gd, Er, Tm, Ybの重希土類元素の添加を特定し、これによりiHcを高め、不可逆減磁率を改善することを教示している。

【0005】 しかし、このようにしてiHcを十分高めれば確かに不可逆減磁は改善されるものの、従来法では例えば室温時のiHcが15~20kOeと十分高くても急激に劣化すると言う問題点が残る。この場合、更にiHcを高くすることになる。一方、このようにiHcが高くなると、着磁の問題が新たに発生する。即ち、磁石の磁力を最大に引き出すためにはその磁力が飽和するまで十分大きな磁界で着磁する必要があり、着磁率が低いと磁気特性の不安定を招くが、通常、該着磁界の大きさとしては磁石が有するiHcの3~4倍の磁界が必要とされることから、従来法のように極端なiHcの増加は、着・脱磁の操作を困難にし、又、設備の大型化を招くことになる。したがって、従来においては上記高温時の不可逆減磁の劣化と共にこれらの問題を避けることはできなかった。

【発明が解決しようとする課題】このように、従来のR-Fe-Co-B系磁石では、高い環境温度での不可逆減磁に対して、十分な改善効果を得るに至っておらず、Sm-Co系に比べて優れた磁力を有するにも拘らず、特に高温時の熱安定性及び実用レベルでの高iHc化に伴う着磁の問題が、依然として存在し、上記メリットが大きく損なわれているのが実状である。

【0007】一般に、R-Fe-B（またはR-Fe-Co-B）系磁石は、R₂Fe₁₄B₃（またはR₂(Fe, Co)₁₄B₃）型の正方晶と、RFe₁₄B₃（R(Fe, Co)₁₄B₃）型のBリッチ相、Rリッチ相及びB₂O₃相を含む非磁性相とから構成され（尚、R-Fe-Co-B系磁石ではR(Fe, Co)₂で代表されるラーベス相も存在するとされている）、その保磁力発生の原理は、逆磁区核発生機構によるとされている。つまり、この逆磁区の存在が保磁力を決定し、その成長に伴いiHcが低下することから、核発生型磁石の保磁力は構造敏感型となり正方晶と粒界相、Rリッチ相、Bリッチ相及びその他不純物相に支配されることになる。

【0008】ところで、該逆磁区核の芽、即ち逆磁区核は正方晶及び粒界相の欠陥、軟質な磁性相、その他不純物相において発生し、これらの欠陥、異物の存在により容易に成長する。このように、磁石の組織が不均質であったり不純物及び種々の欠陥を含むと、iHcは容易に低下し、これに伴い実用レベルで重要な残存磁気の不可逆減磁は大きくなる。

【0009】以上のことから、不可逆減磁率を小さくする基本的な対策としては、磁石組織の観点から次のことが言える。（1）正方晶の均質化、（2）粒界相の均質・均一化、（3）軟質な磁性相の除去、（4）その他不純物相の除去、である。これらの改善がなされた後に、iHcを適正化することにより抜本的な不可逆減磁の改善に至ると考えられる。

【0010】なお、従来の不可逆減磁の改善法として例えば前出の特開昭59-89401号公報及び特開昭60-32306号公報は、室温におけるiHcを十分高めることにより改善する方法を開示していることを既に述べたが、これらの方法では磁石の組織に対しては何ら改善がなされておらず、単に添加物により異方性磁界を大きくすることによって、室温におけるiHcを極めて高くし、その結果、不可逆減磁を改善するという、高温時のiHcの低下を犠牲にした消極的な改善方法である。このため、より高温時の改善効果は少なく、又着磁等の問題が残ることは、既に既述した。

【0011】一方、永久磁石合金の組成を均質にし、iHcを向上させる方法も数多く報告されており、一般には磁石合金を熱処理することが提案されている。例えば特開昭59-217304号公報では、焼結後350°C以上の温度で熱処理することにより、iHcが改善されることを教示している。該法によれば、熱処理することにより磁石組成の

均質化は改善されるものの、依然としてBリッチ相やB₂O₃相等の不純物相が存在していることから、組織の構造上は何ら変化がなく逆磁区核の発生点及びその成長に對しては、抜本的に解決されていない。このため該法によりiHcを高めても高温時の不可逆減磁の改善効果は小さいと判断される。

【0012】このように従来技術による不可逆減磁の改善は磁石合金組織の構造に何ら対策手段を講じていないのが実状である。

【0013】また、不純物を除去することにより逆磁区核の発生及びその成長を抑制する方法としては、例えば酸化物相並びにBリッチ相等の生成を抑制することが考えられ、酸化物については磁石中の酸素を低減することにより抑制することが可能である。また、Bリッチ相については従来材では多く存在し、その大きさは正方晶と同程度にもなることから、不純物相としての欠陥だけでなく、場合によっては大きな磁気的空間となり減磁界形成の要因にもなる。しかしながら、従来より実用レベルの高い磁気特性を得るためにBの含有量を高くせざるを得ないのが実状であり、例えば特開昭59-46008号公報及び前掲の特開昭59-64733号公報では、1kOe以上のiHcを確保するためには、B含有量を2~28原子%に特定しており、iHcを3kOeにするためには、B含有量は少なくとも4原子%必要であるとし、更に実用レベルの高いiHcを得るために、Bの含有量をさらに高くすることを教示している。

【0014】即ち、従来技術では、B含有量を少なくするとα-Feが析出しやすくなりこれに伴いiHcは急激に低下するので、iHcを高めるためにB含有量を多くするという考え方方に立っていることから、Bリッチ相の生成を抑制することはできなかった。従ってこのようにBを多く含み、不純物相として多くのBリッチ相を含有する従来材を実用化するためには、高温時の不可逆減磁対策として、前述のごとく極めて高いiHcが必要となる。

【0015】本発明の目的はこのようなR-Fe-Co-B系永久磁石の問題、とりわけ、不可逆減磁の問題点を解決することにあり、従来材のように、iHcを極めて高くすることなく比較的低いiHcでも不可逆減磁が小さく熱安定性に優れた永久磁石合金を提供することにある。

【0016】【課題を解決するための手段】本発明者等は、これらの問題点を解決するための手段として、磁石合金の組織構造による抜本的な不可逆減磁の改善を鋭意検討した結果、正方晶構造を有する磁性結晶粒及びRリッチ粒界相を均質にし、且つ磁性結晶粒の各々を該粒界相で被覆することにより、従来材に比べて著しく不可逆減磁が改善されることを見出しう、更には、これらの効果を一層高めるために、Bリッチ相を除去するという従来技術では、予想すら困難であった新規技術を見出すに至り、従来材より低いiHcでも高温に於ける不可逆減磁が極めて

小さく、且つ同等以上の最大エネルギー積を有する新規な永久磁石合金の提供を可能とした。即ち、従来技術ではもはや高い磁気特性が得られず実用範囲外とされていたB含有量2原子%未満領域でも実用に耐え得る良好な磁気特性を付与し得る新規な技術を見出したことにより、画期的な不可逆減磁の改善に至ったのである。

【0017】すなわち本発明によれば、R-Fe-Co-M-B-C系合金磁石（但し、RはNd, Pr, Ce, La, Y, Sm, Tb, Dy, Gd, Ho, Er, Tm, Ybより選ばれる少なくとも1種、MはTi, V, Cr, Mn, Ni, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Pd, Ag, Pt, Au, Al, Cu, Ga, In, Sn, Sb, Pb, Bi, Zn, P, Si, Ge, Sより選ばれる少なくとも1種）において、該合金中、磁性結晶粒の各々が粒界相で覆われていて、この粒界相は16重量%以下（0重量%を含まず）おり、この粒界相は16重量%以下（0重量%を含まず）のCを含むことを特徴とする不可逆減磁率の小さい熱安定性に優れたR-Fe-Co-M-B-C系永久磁石合金を提供する。

【0018】ここで該磁性結晶粒は、粒径が好ましくは0.3~150μmの範囲にあり、この粒径の各結晶粒を覆っている粒界相の厚みは0.001~30μmの範囲である。

【0019】本発明磁石の好ましい組成（磁性結晶粒と粒界相の全体の組成）は、原子百分比で、R（RはNd, Pr, Ce, La, Y, Sm, Tb, Dy, Gd, Ho, Er, Tm, Ybより選ばれる少なくとも1種）：10~30%, B：7%以下好ましくは2%未満（0原子%を含まず）、C：0.1~20%，Co：40%以下（0原子%を含まず）、M：下記所定%の金属元素Mの少なくとも1種（但し、2種以上含有のMの合計量は当該元素のうち最も大きいMの値以下）、残部がFeおよび製造上不可避的な不純物からなる。ここで、M元素の含有量（但し、0原子%を含まず）は、Ti：6%以下、V：10%以下、Cr：9%以下、Mn：6%以下、Ni：6.5%以下、Zr：6.5%以下、Nb：13%以下、Mo：10.5%以下、Hf：6%以下、Tb：11%以下、W：10%以下、Pd：6%以下、Ag：3%以下、Pt：4%以下、Au：4%以下、Al：10%以下、Cu：4.5%以下、Ga：7.5%以下、In：6%以下、Sn：4%以下、Sb：3%以下、Pb：0.8%以下、Bi：5.5%以下、Zn：0.3%以下、P：4.1%以下、Si：8.5%以下、Ge：7%以下、S：2.5%以下である。

【0020】【作用】本発明合金において不可逆減磁を小さくする効果はBが2%以上でも十分發揮されるものではあるが、特にBが2%未満と少ない場合には、不可逆減磁が顕著に良好となり、しかも磁気特性は従来材と同等以上である。

【0021】更にMが無添加であっても、従来材に比べて不可逆減磁は小さくなるが、Mを前記記載の所定原子%（但し、0原子%を含まず）含有せしめることにより、一層効果的に小さくできる。

【0022】本発明による永久磁石の特徴は、従来のように磁石のiHcを極めて高くしなくとも高温時の不可逆

減磁が小さいことであり、例えばパーミアンス係数（Pc）が3, iHcが11.6kOeの磁石を環境温度160°Cで30分放置した後、室温に戻した時、その不可逆減磁率は-8.0%である。他方、同じくPc 3でiHc 11.5kOeの従来材を上記と同一の方法で測定した不可逆減磁率が-28.1%であり、iHcが同等にも拘らず大きな劣化を示す。従ってこのような高温の環境下でも本発明磁石の不可逆減磁特性は、従来材に比べて十分低いiHcでも極めて良好であり、この点でまったく新規な永久磁石であるといえる。

【0023】一方、本発明磁石の磁気特性については等方性焼結磁石では、Br≥4000(G), iHc≥4000(Oe), (BH)max≥4(MGOe)、異方性焼結磁石では、Br≥7000(G), iHc≥4000(Oe), (BH)max≥10(MGOe)であり、従来のR-Fe-B系永久磁石と同等以上の値を有する。

【0024】このような新規な不可逆減磁特性は、本発明磁石を構成している各磁性結晶粒の周囲を適切なC含有量をもつ非磁性相で覆ったことによって得られたものである。即ち、本発明者等は非磁性相である粒界相にC（炭素）の所定量を含有せしめることにより、つまり該相の16重量%以下がCとなるように、好ましくは0.05~16重量%の範囲になるように含有させることにより、この非磁性相をより均質にし、不可逆減磁特性を改善できることを見い出した。更には磁石中に、Mを前記記載の所定原子%（但し0原子%含まず）含有させることにより、一層効果的となることを見出した。Mの含有は磁性結晶粒相及び粒界相における原子拡散を促進し、これらの相を均質化すると共に不純物相の生成を抑制していると推定される。つまり、このようなC含有非磁性相で各磁性結晶粒を被覆すれば、従来材と同等のB含有量でも不可逆減磁を改善することができること、更にはBを2原子%未満に低減することにより、磁気特性は従来の同等レベル以上でありながら不可逆減磁が画期的に改善され、更に、前記Mを含有させるとその効果は一層良好となることが明らかとなった。

【0025】【発明の詳述】
本発明磁石はC（炭素）の利用の仕方に大きな特徴があるので先ずこの点から説明する。

【0026】従来より、この種の磁石において一般にCは不可避的に混入する不純物元素とされており、特別のことがない限り積極的に添加する合金元素とは扱われていなかった。例えば前出特開昭59-46008号公報では、CでBの一部を置換することを開示するが、これは磁石中のBの含有量を2~28原子%と規定し2原子%未満のB量では保磁力iHcが1kOe未満になるので2原子%以上のB量を必要とするが、Bの多量の含有ではコストが高くなるのでコストダウンのメリットから、この場合にはBの一部をCで置換することが可能であると述べられているに過ぎない。更に特開昭59-163803号公報にはR-Fe-Co-B-C系磁石が開示され、磁石中のBの含有量を2~28原子%，Cの含有量を4原子%以下と規定し、Bと

Cの具体的な併用を示しているが、Cの併用にも拘らずBの含有量を2原子%以上を必須とし、2原子%未満のB量では、上記特開昭59-46008号公報と同様にiHcが1kOe未満となると説明されている。すなわち、該公報が指摘するように、Cは磁気特性を低下させる不純物であると把握されており、例えば粉末の成形時に用いる滑剤等からのCの混入は不可避であり、また、これを完全に取り除く操作はコストアップを招くという理由からハードフェライト磁石相当のBr 4000Gまでなら、Cの含有量として4原子%以下を許容できると提案するものであり、Cは磁気特性については消極的な作用をもつものであり必ずしもCを必須とはしていない。またC含有の粒界相(非磁性相)の形成についてはこれらの公報では全く示唆されていない。

【0027】さらに特開昭62-13304号公報ではR-Fe-Co-B-C系磁石において、耐酸化性を改善するためにC量が多いと良くないと教示し、Cの含有量を0.05重量%(原子百分比で約0.3%)以下に抑制することを提案し、更に他の出願人による特開昭63-77103号公報でも同じ目的からCを1000ppm以下にすることを提案している。このように従来においてCは磁気特性および耐酸化性について消極的元素とされており、必須の添加元素とはされていなかった。

【0028】本発明者等は、CをBの単なる置換元素として含有させるのではなく、磁性結晶粒を包囲する非磁性相(粒界)中にCを積極的に含有させるという添加の仕方をするならば、従来の常識に反してCは磁石の不可逆減磁の改善に大きく寄与できることを見い出したものであり、更にはCと共にMを磁石中に含有させることによって一層これらの効果が有利に発現することを見出した。即ち、このような非磁性相へのCの含有によって、Bの含有量が公知の通常範囲であっても従来に比べて低いiHcで不可逆減磁が改善されるのであるが、特に2原子%未満のB量の場合にはその効果が更に著しいものになることがわかった。尚、従来ではBの含有量が2原子%未満ではiHcが1kOe以下になるとされていたのであるが、本発明では2原子%未満のB量であってもiHcは4kOe以上となる。このような本発明による新規な効果は磁性結晶粒の各々を包囲するC含有粒界相の形成並びにC含有粒界相及び磁石中へのMの含有によってもたらされ、このことから、これまでの磁気特性の低下及び耐酸化の劣化をもたらしていたCを消極元素とする従来磁石とは全く異なり、Cを必須成分とする新規な磁石の発明を完成することができた。

【0029】この場合、磁性結晶粒の各々を包囲するC含有粒界相は、C以外に磁石を構成している合金元素の少なくとも1種以上を含むものである。このような不可逆減磁の改善をもたらす理由については以下のように推察する。

【0030】C含有粒界相が上記磁性結晶粒を構成して

いる合金元素の少なくとも1種以上を含むことは既に述べたが、このうちFe又はCoの遷移金属元素は α -FeやR(Fe, Co)₂等の軟質な磁性相の生成を招きやすく、これらの相が僅かに生成しても逆磁区核の発生及びその成長を促進し、不可逆減磁の劣化をもたらす。これに対して、本発明による永久磁石合金の粒界相では、不定比なR-Fe-Co-M-C系の金属間化合物が生成していると推定され、これにより上記不純物の生成が抑制されていると考えられる。このことは、該粒界相が均質な非磁性相であるということであり、これにより逆磁区核の発生が抑制されると推定される。又、Mは、磁性結晶粒内の原子拡散を促進することにより、均質な結晶粒としiHcを向上させると推定され、これにより不可逆減磁率は改善される。

【0031】一方、Bを2原子%未満としても不可逆減磁は著しく改善されるが、これは従来材では必ず存在するBリッチ相が抑制されたことによると推定される。つまりこの場合も上記同様Bリッチ相が逆磁区発生点となっていたと考えられる。尚、従来においてはBを2%未満にすると、 α -Feの生成が容易となり磁気特性の著しい劣化が生じると報告されているが、本発明による永久磁石合金では、C含有粒界相により α -Feの生成が抑制され、従来材と同等以上の特性レベルが可能となる。

【0032】このように、本発明者等は個々の磁性結晶粒をC含有粒界相で被覆し、更に磁石中にMを含有せしめることにより、従来材に比べて低いiHcでも不可逆減磁を著しく改善せしめ、特に高温での改善効果が大きく更にB含有量の低減により一層その効果が著しくなることを見出し、公知の技術では困難であった熱安定性の良好な永久磁石を発明するに至った。

【0033】このC含有粒界相は、前記のようにC以外に、磁石を構成している合金元素の少なくとも1種以上を含んでいるが、そのC含有量は粒界相組成において16重量%以下(0重量%を含まず)であることが必要である。すなわち、粒界相中のCは該粒界相を均質な非磁性相とするだけでなく、Bの減少に伴うiHcの低下を抑制する効果をもたらすことから、その含有量は粒界相の組成において好ましくは0.05~16重量%、更に好ましくは、0.1~16重量%を必要とする。Cの含有量が0.05重量%未満では粒界相を均質な非磁性相にすることが不十分でiHcが4kOe未満となることもある。一方、粒界相中のC量が16重量%を超えると磁石のBrの低下が著しくもはや実用が困難となる。

【0034】この粒界相については個々の磁性結晶粒を均一に被覆することが重要であるが、その厚みは0.001μm未満ではiHcの低下が著しく、又30μmを超えるとBrがもはや本発明で意図する値を満足しなくなるので0.001μm~30μmの範囲、好ましくは0.005μm~15μmの範囲とするのがよい。なおこの厚みは粒界三重点も含むものである。この厚みはTEMを用いて測定することができる

(後記の実施例でもこの測定によった)。

【0035】一方、この粒界相で囲われる各磁性結晶自身は周知のR-Fe-Co-B-(C)系永久磁石と同様の組成であってもよい。しかしBが少量であっても本発明磁石の場合には良好な磁気特性を発現できる。本発明の合金磁石の組成(磁性結晶粒と粒界相とを併せた全体の組成)は、好ましくは原子百分比でR:10~30%、B:7%以下(0原子%を含まず)、C:40%以下(0原子%を含まず)、M:下記所定%の金属元素Mの少なくとも1種以上(但し2種以上含む場合のMの含有合計量は当該元素のうち最も大きいMの値以下、但し0原子%を含まず)、C:0.1~20%、残部がFeおよび製造上不可避的な不純物からなる。M元素の含有量(0原子%は含まず)は、Ti:6%以下、V:10%以下、Cr:9%以下、Mn:6%以下、Ni:6.5%以下、Zr:6.5%以下、Nb:13%以下、Mo:10.5%以下、Hf:6%以下、Ta:11%以下、W:10%以下、Pd:6%以下、Ag:3%以下、Pt:4%以下、Au:4%以下、Al:10%以下、Cu:4.5%以下、Ga:7.5%以下、In:6%以下、Sn:4%以下、Sb:3%以下、Pb:0.8%以下、Bi:5.5%以下、Zn:0.3%以下、P:4.1%以下、Si:8.5%以下、Ge:7%以下、S:2.5%以下である。

【0036】本発明において、磁石中の総C含有量は好ましくは0.1~20原子%である。磁石中の総C含有量が20原子%を超えるとBrの低下が著しく、本発明で目的とする等方性焼結磁石としてのBr \geq 4KG、並びに異方性焼結磁石としてのBr \geq 7KGの値を満足しなくなる。一方、0.1原子%未満ではもはや不可逆減磁を改善する方が困難となる。このように磁石中の総C含有量としては好ましくは0.1~20原子%とするが、前述の粒界相中にはCは不可逆減磁を改善するだけでなく、Bの減少に伴うiHcの低下を抑制する効果をもたらすことから、その含有量は粒界相の組成において16重量%以下(0重量%は含まず)、好ましくは0.05~16重量%、更に好ましくは0.1~16重量%を必須とする。Cの原料としては、カーボンブラック、高純度カーボン又はNd-C、Fe-C等の合金を用いることができる。

【0037】Rは、Y、La、Ce、Nd、Pr、Sm、Tb、Dy、Gd、Ho、Er、Tm、及びYbのうち1種又は2種以上が用いられる。なお2種以上の混合物であるミッシュメタル、ジジム等も用いることができる。ここでRを好ましくは、10~30原子%とするのは、この範囲内ではBrが実用上非常に優れるためである。

【0038】Bとしては、純ボロン又はフェロボロンを用いることができ、その含有量は公知の範囲である2原子%以上でも従来材に比べて不可逆減磁は改善され、例えば7%程度までBを含有させても本発明の前記目的は達成されるのであるが、前述のように好ましくはBは2原子%未満、更に好ましくは1.8原子%以下においてよ

り一層の効果がある。他方、B無添加ではiHcが極端に低下し本発明の目的を達成できなくなる。フェロボロンとしてはAl、Si等の不純物を含有するものでも用いることができる。

【0039】Coとしては、電解コバルト若しくはNd-Co、Fe-Co、Co-C等の合金を用いることができ、磁石中に含有する総Co量(粒界相と磁性結晶粒のCo量を合計した値)は40原子%以下(0原子%を含まず)とする。このようにCo量を限定する理由は、Coを含有せしめることにより、キューリー点を高め、残留磁束密度の温度係数を小さくする効果があり、一方総Co量が40原子%を超えると、BrやiHcの磁気特性の減少が著しくなって本発明の意図する永久磁石とはならないからである。

【0040】MはTi、V、Cr、Mn、Ni、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Pd、Ag、Pt、Au、Al、Cu、Ga、In、Sn、Sb、Pb、Bi、Zn、P、Si、Ge、Sのうち1種又は2種以上が用いられる。磁石中のMが0原子%でも不可逆減磁率は従来品よりも改善されるが、Mを前記所定量を含有せしめることにより、一層効果的に改善することができる。一方M含有量が前記所定量を超えると、Br、iHcの減少が著しくなって、もはや本発明磁石の特性を満足しなくなる。

【0041】本発明の永久磁石合金は、前述のように厚みが0.001~30μm、好ましくは0.001~15μmの範囲のC含有粒界相で各々の磁性結晶粒が覆われているものであるが、その磁性結晶粒の粒径は0.3~150μm、好ましくは0.5~50μmの範囲にある。磁性結晶粒の粒径が0.3μm未満になるとiHcが4K0e未満となり、また150μmを超えるとiHcの低下が著しくなり、本発明磁石の特徴が損なわれる。なおこの結晶粒の粒径の測定はSEMによって、また組成分析はEPMAを用いて正確に行うことができる(後記実施例でもこれらの測定を行った)。

【0042】本発明の永久磁石を製造するには、該永久磁石合金が焼結体の場合には、溶解・鋳造・粉碎・成形・焼結、若しくは溶解・鋳造・粉碎・成形・焼結・熱処理の一連の工程からなる従来同様の方法でも作製可能であるが、好ましくは上記製造プロセスにおいて、鋳造後に該鋳造合金を熱処理する工程を導入するか、または粉碎時若しくは粉碎後にC原料の一部若しくは全量を二次添加する工程を導入すること、さらにはこの二つの工程を組合せて導入することによって、有利に製造することができる。またMについてもその一部若しくは全量を二次添加してもよい。他方、該永久磁石合金が鋳造合金である場合には、熱間塑性加工法を用いることによって、前述の効果を発揮する良好な本発明の永久磁石合金を作製することができる。

【0043】このような本発明の永久磁石合金は熱安定性に優れたものであるが、一方において耐酸化性についても従来材に比べて画期的に改善されていることから、

従来のように磁石の最外表面を耐酸化性の保護被覆で被覆しなくとも、磁石自身が極めて優れた耐酸化性を有するので、場合によっては前記保護被覆の形成は不要となる。本発明による永久磁石合金から調整された合金粉末は、従来材に比べて熱安定性および耐酸化性の良好なボンド磁石を提供することができる。

【0044】このように本発明による永久磁石合金は、従来のものに比べて熱安定性及び耐酸化性が著しく優れ、又、良好な磁気特性を有することから種々の磁石応用製品に好適に用いられる。磁石応用製品としては、例えは次の製品が挙げられる。DCブラシレスモーター、サーボモーター等の各種モーター；駆動用アクチュエーター、光学ピックアップ用FTアクチュエーター等の各種アクチュエーター；スピーカー、ヘッドホン、イヤホン等の各種音響機器；回転センサー、磁気センサー等の各種センサー；MRI等の電磁石代替製品；リードリレー、有極リレー等の各種リレー；ブレーキ、クラッチ等の各種磁気カッピング；ブザー、チャイム等の各種振動発振機；マグネットセパレーター、マグネットチャック等の各種吸着用機器；電磁開閉器、マイクロスイッチ、ロッドレスエアーシリンダー等の各種開閉制御機器；光アイソレーター、クライストロン、マグネットロン等の各種マイクロ波機器；マグネット発電器；健康器具、玩具等である。なお、このような磁石応用製品は一例であり、これらに限定されるものではない。

【0045】また、本発明による永久磁石合金の特徴は熱安定性に優れ、鏡にくいことであり高い環境温度で使用しても、従来材よりも特性の劣化は少なく、又従来材のように磁石品の最外露表面に耐酸化性保護被膜を形成しなくても高い磁気特性を保持しながら該磁石自身に優れた耐酸化性が付与されていることから、保護被膜が不要となることはもとより、特殊な環境用として保護被膜の必要が生じた場合でも、磁石内部からの鏡の発生がないので、保護被膜を形成するさいの接着性が良好であると共に、被膜の剥離や被膜厚みの変動による寸法精度の問題等が解消される。この面からも熱安定性及び耐酸化性を必要とする用途には最適な永久磁石を提供できる。以下に実施例を挙げて本発明磁石の特性を明らかにする。

【0046】

【実施例1】原料として純度99.9%の電解鉄、純度99.5%の電解コバルト、ボロン含有量が19.32%のフェロボロン合金、添加元素M金属として純度99%のニオブ、さらにR元素として純度98.5%（不純物として、他の希土類元素を含有する）のネオジウム金属を使用し、組成比（原子比）として18Nd-56Fe-15Co-1B-3Nbとなるよう計量・配合し、真空中、高周波誘導炉で溶解した後、水冷銅鋳型中に鋳込み、合金塊を得た。このようにして得られた合金塊をジョークラッシャーで破碎後、アルゴンガス中でスタンプミルを用いて-100meshまで粗

砕した後、組成比（原子比）が18Nd-56Fe-15Co-1B-7C-3Nbとなるよう、更に純度99.5%のカーボンブラックを該粗碎粉に添加し、次いで、振動ミルを用いて平均粒子径5μmまで粉碎した。このようにして得られた合金粉末を10kOeの磁界中で1ton/cm²の圧力で成形した後、アルゴンガス中1120°Cで1時間保持した後、急冷し、焼結体を得た。

【0047】なお、比較例1として、原料のニオブを除き、組成比が18Nd-59Fe-15Co-1B-7Cとした以外は、実施例1と同一の操作で焼結体を得た。また比較例2として、原料はカーボンブラックを除いて実施例1と同一とし、組成比が18Nd-58Fe-15Co-6B-3Nbとなるよう計量・配合し、実施例1と同様に（但しカーボンブラックは無添加）溶解後、粗碎、微粉碎、磁場成形し、次いで焼結、急冷して焼結体を得た。

【0048】このようにして得られた焼結体の不可逆減磁率をフランクスメーターを用いて次の手順で測定した。

【0049】(1) パーミアンス係数(Pc)が3になるように形状調整した上記焼結体試料を50kOeで着磁後、室温(25°C)でフランクスを測定する。この時のフランクス値をA₀とする。

(2) ついで上記試料を160°Cで120分間加熱処理した後、室温まで冷却し、再びフランクスを測定する。この時のフランクス値をA₁とする。

(3) 不可逆減磁率の値を次の式で算出する。

$$\text{不可逆減磁率} = \frac{A_1 - A_0}{A_0} \times 100(\%)$$

上記測定法に基づく焼結体の不可逆減磁率の評価を後記の表1に示した。表1において「比1」は比較例1の略である（以下、同じ）。

【0050】表1から明らかのように、実施例1の焼結体の不可逆減磁率は、-8.0%であるのに対して比較例1のものでは-13.5%と本発明の実施例1に比べて劣っている。更には、本発明による実施例1の焼結体（C含有粒界相で各磁性結晶粒を被覆してなる焼結体）では、比較例2（C含有の粒界相を持たない焼結体）に比較して室温(25°C)における保磁力(iHc)がほぼ同等であるが不可逆減磁率は比較例2の-28.1に比べて著しく小さくなっている。尚、本発明のC含有の粒界相を持った比較例1はC含有の粒界相を持たない比較例2に比べてiHcが0.8kOe低いにも拘わらず不可逆減磁率は大幅に小さくなっている。

【0051】また、実施例1の焼結体の粒界相におけるC含有量をEPMAを用いて測定した結果は4.5重量%であった。更に磁性結晶粒の粒径を焼結組織のSEMによる観察から100個を測定したところ、その範囲は0.9~33μmであった。一方、TEMにより測定した粒界相の厚みは0.013~6.2μmであった。これらの値を表1に示した。又室

温(25°C)における磁気特性としてVSMを用いて測定したBr, iHc及び(BH)_{max}の値も表1に示した。このように、本発明による永久磁石合金は比較例1及び2のものに比べて熱安定性に優れていることが明らかである。

【0052】なお、上記焼結体の耐酸化性の評価(耐候性試験)として、温度60°C、湿度90%の恒温・恒湿下で6ヶ月間(5040時間)放置した時のBr, iHcの減少率を測定したところ、Br:-0.23%, iHc:-0.12と極めて小さく、また外観観察では錆がほとんど認められず、耐酸化性が著しく向上していることが明らかになった。これに対して比較例2の焼結体ではわずか1ヶ月(720時間)後の減少率がBr:-8.1%, iHc:-2.2%となり、これ以上の放置時間では、原形を留めないほど錆が激しく測定不能であった。このように本発明による永久磁石合金は比較例2のものに比べて耐酸化性にも優れていることがわかる。

【0053】

【実施例2～5】カーボン量が、表1に示す組成比にな*

実施例	組成	不可逆減磁率(%)	Br(Ge)	iHc(Ge)	(BH) _{max} (G.e)	粒界相中含有量C(at.3D)	粒界相の厚み(μm)	磁性結晶粒径(μm)
1	18Nd-56Fe-15Co-1B-7C-3Nb	-8.0	12.49	11.6	35.1	4.5	0.013～6.2	0.9～33
2	18Nd-62.8Fe-15Co-1B-0.2C-3Nb	-34.5	10.41	5.6	11.2	0.2	0.009～5.8	2.3～41
3	18Nd-61Fe-15Co-1B-2C-3Nb	-29.6	10.54	6.8	13.5	1.1	0.01～5.6	1.5～38
4	18Nd-51Fe-15Co-1B-12C-3Nb	-4.2	11.00	12.3	26.9	7.9	0.008～5.3	0.8～31
5	18Nd-46Fe-15Co-1B-17C-3Nb	-3.8	10.30	12.8	17.6	10.7	0.007～5.1	0.8～28
比1	18Nd-58Fe-15Co-1B-7C	-13.5	12.63	10.3	36.8	4.1	0.015～6.8	1.2～36
比2	18Nd-58Fe-15Co-6B-3Nb	-28.1	12.57	11.5	38.7	—	—	—
比3	18Nd-53Fe-16Co-1B-3Nb	—	6.63	8.2	7.1	—	—	—
比4	18Nd-55.8Fe-15Co-1B-0.2C	-36.5	10.44	5.1	11.4	0.2	0.012～6.1	2.4～43
比5	18Nd-54Fe-15Co-1B-2C	-32.8	10.57	6.1	13.7	1.3	0.01～5.3	1.4～39
比6	18Nd-54Fe-15Co-1B-12C	-9.2	11.04	11.3	27.1	7.4	0.011～5.3	0.7～32
比7	18Nd-49Fe-15Co-1B-17C	-8.6	10.33	11.5	17.7	11.1	0.009～5.2	0.9～29

【0055】

【実施例6～10】原料の溶解時に、表2に示すボロン(B)量及びシリコン(Si)量になるように計量・配合した以外は、全て実施例1と同様の操作を行って実施例6～10の焼結体を得た。また比較例8～11として、原料のシリコンを除き、またボロン量が表2の組成になるように計量・配合し同様の操作を行って焼結体を得た。比較例12はボロン(B)量を0原子%とした例であり、ボロンを配合しなかった以外は上記実施例と同様な操作を行い焼結体を得たものである。

【0056】このようにして得られた焼結体の160°Cにおける不可逆減磁率、粒界相におけるC量、磁性結晶粒径、磁界相の厚み及び磁気特性を実施例1と同一の方法で評価し、その結果を表2に示した。

【0057】表2から明らかなようにシリコンを添加し

*のように、カーボンブラックを微粉碎時に追添した以外は、実施例1と同様の操作を行い焼結体を得た。更に、比較例3として、18Nd-63Fe-15Co-1B-3Nbとなるように計量・配合した後、比較例2と同様な操作を行って焼結体を得た。また比較例4～7として、原料のニオブを除いたうえ、更にはカーボン量が表1の組成となるようにした以外は、上記実施例と同様の操作を行って焼結体を得た。このようにして得られた焼結体の160°Cにおける不可逆減磁率、粒界相におけるC量、磁性結晶粒径、粒界相の厚み及び磁気特性を実施例1と同一の方法で評価し、その結果を表1に示した。表1から明らかのように、ニオブを添加した本発明に従う焼結体はいずれも各比較例4～7のニオブ無添加のものに比べて不可逆減磁率が小さいことがわかる。なお、比較例3では粒界相中にCが含有されておらず、磁気特性は低い値となつた。

【0054】

【表1】

た実施例6～10の焼結体は、いずれも対応する各比較例8～11のシリコン無添加のものに比べて不可逆減磁率が小さいことがわかる。又B含有量が2原子%未満の実施例8は、B含有量が2原子%以上の実施例9に比べて、iHcが0.4KOe低いにも拘わらず、不可逆減磁率は小さくなっている。更にB含有量が2原子%以上の実施例10についても、実施例4に比較すると同様なことが言え、B含有量が2原子%未満の実施例4では、iHcが0.4KOe低いにも拘わらず、不可逆減磁率は実施例10より小さくなっている。特にB含有量が2原子%未満ではB≥2原子%よりも不可逆減磁率は小さい。尚、比較例12のボロン無添加では(BH)_{max}は0であった。

【0058】

【表2】

実施例	組成	不可逆減磁率 (%)	B _r (Oe)	I _{Hc} (A/m)	(B _H) _{max} (H, G.Oe)	粒界相中含水量 C (wt.%)	粒界相の厚み (μm)	磁性結晶粒径 (μm)
6	18Nd-57.8Fe-15Co-0.2B-7C-2Si	-17.1	11.49	9.5	28.5	4.9	0.01~5.8	1.4~31
7	18Nd-57Fe-15Co-1B-7C-2Si	-9.6	12.51	11.2	35.3	4.6	0.009~5.0	1.0~34
8	18Nd-58.2Fe-15Co-1.8B-7C-2Si	-7.5	12.52	11.7	36.2	4.7	0.013~6.1	1.2~36
9	18Nd-55Fe-15Co-3B-7C-2Si	-10.4	12.41	12.1	33.0	4.3	0.018~6.0	0.9~23
10	18Nd-59Fe-15Co-5B-7C-2Si	-8.0	12.27	12.7	32.5	4.4	0.018~6.3	1.1~39
比8	18Nd-59.8Fe-15Co-0.2B-7C	-21.2	11.25	8.5	28.1	5.1	0.011~5.8	1.5~33
比9	18Nd-58.2Fe-15Co-1.8B-7C	-12.2	12.28	10.5	30.5	4.5	0.009~5.2	1.4~37
比10	18Nd-57Fe-15Co-3B-7C	-15.3	12.16	10.9	30.3	4.6	0.017~6.3	1.0~25
比11	18Nd-56Fe-15Co-5B-7C	-13.2	12.12	11.4	29.8	4.3	0.015~6.1	1.1~36
比12	18Nd-58Fe-15Co-7C-2Si	-	0	0	0	-	-	-

【0059】

【実施例11～35】原料の溶解時に、表3に示す各添加元素(M)を、表示の量となるように計量・配合した以外は、全て実施例1と同様の操作を行って実施例11～35の焼結体を得た。このようにして得られた焼結体の160°Cにおける不可逆減磁率、粒界相におけるC量、磁性結晶粒径、粒界相の厚み及び磁気特性を実施例1と同一*

*の方法で評価し、その結果を表3に示した。表3から明らかのように、添加元素(M)を添加した実施例11～35の焼結体は、表1のM元素無添加の比較例1のものに比べて不可逆減磁率が小さくなっている、M元素添加の効果が認められる。

【0060】

【表3】

実施例	組成	不可逆減磁率 (%)	B _r (Oe)	I _{Hc} (A/m)	(B _H) _{max} (H, G.Oe)	粒界相中含水量 C (wt.%)	粒界相の厚み (μm)	磁性結晶粒径 (μm)
11	18Nd-58Fe-15Co-1B-7C-1T1	-5.0	12.51	12.1	35.9	4.1	0.012~4.7	1.1~29
12	18Nd-57Fe-15Co-1B-7C-2Ni	-9.3	12.49	11.3	35.1	4.8	0.015~5.6	0.9~31
13	18Nd-58Fe-15Co-1B-7C-1Zr	-2.8	12.32	13.3	31.2	4.9	0.011~5.1	1.2~35
14	18Nd-58Fe-15Co-1B-7C-1V	-6.6	12.15	11.9	30.3	4.2	0.013~5.9	1.5~38
15	18Nd-57Fe-15Co-1B-7C-1Mn-1Si	-2.3	12.50	11.5	35.7	4.9	0.007~6.5	0.7~27
16	18Nd-58Fe-15Co-1B-7C-1Cr	-2.7	12.41	18.5	33.1	4.5	0.019~5.7	0.8~32
17	18Nd-57Fe-15Co-1B-7C-2Al	-2.3	12.10	13.9	30.2	4.0	0.012~6.7	1.2~35
18	18Nd-58Fe-15Co-1B-7C-2Mn-1S	-2.1	10.93	14.1	27.3	4.3	0.009~5.4	0.5~41
19	18Nd-58Fe-15Co-1B-7C-1HF	-2.0	11.63	11.6	29.2	4.7	0.008~6.1	0.8~38
20	18Nd-58Fe-15Co-1B-7C-1Ta	-4.5	12.43	18.4	33.9	4.4	0.009~6.8	1.1~32
21	18Nd-58Fe-15Co-1B-7C-1W	-3.3	12.31	12.5	31.0	5.1	0.013~8.2	0.9~34
22	18Nd-58.5Fe-15Co-1B-7C-0.5As	-9.2	12.43	11.3	30.5	4.7	0.010~4.3	0.7~43
23	18Nd-58Fe-15Co-1B-7C-0.5P-0.5Pd	-3.0	11.91	13.1	29.8	4.5	0.007~5.1	0.5~43
24	18Nd-58.5Fe-15Co-1B-7C-0.5As	-9.7	12.01	11.4	29.9	3.9	0.012~4.1	1.1~41
25	18Nd-58Fe-15Co-1B-7C-1G	-4.4	12.57	12.4	37.7	4.3	0.015~3.5	1.3~25
26	18Nd-58Fe-15Co-1B-7C-3G	-2.8	12.21	13.5	30.4	4.8	0.014~4.3	1.0~39
27	18Nd-58Fe-15Co-1B-7C-1Cu	-9.5	11.75	11.4	28.1	4.8	0.012~6.5	0.7~43
28	18Nd-58.5Fe-15Co-1B-7C-0.5Ia	-5.4	12.46	12.2	34.1	4.6	0.008~4.3	0.9~34
29	18Nd-58Fe-15Co-1B-7C-1S	-0.5	11.82	11.9	28.8	5.2	0.008~6.5	0.9~44
30	18Nd-58.5Fe-15Co-1C-7C-0.53b	-4.9	11.90	12.7	25.7	4.9	0.015~5.9	0.8~41
31	18Nd-58.5Fe-15Co-1B-7C-0.5Pb	-0.2	11.65	11.5	27.5	4.7	0.011~6.7	1.2~49
32	18Nd-58Fe-15Co-1B-7C-1G	-9.3	11.51	11.3	28.9	5.0	0.009~6.5	0.8~47
33	18Nd-58Fe-15Co-1B-7C-1B	-2.7	11.76	13.5	28.2	4.4	0.015~6.4	1.3~49
34	18Nd-58.9Fe-15Co-1B-7C-0.1Za	-9.1	12.41	11.3	33.2	4.2	0.007~4.9	0.7~41
35	18Nd-58Fe-15Co-1B-7C-1P	-11.1	12.47	10.9	33.9	4.7	0.013~6.2	0.9~34

【0061】

【実施例36～43】原料として純度99.9%の電解鉄、純度99.5%の電解コバルト、ボロン含有量が19.32%のフェロボロン合金、純度99.5%のカーボンブラック、添加元素M金属として純度99%のマンガン、及び表4に示す希土類元素を、表4に示す組成比となるように計量・配合し、真空中、高周波誘導炉で溶解した後、水冷鋼錫型中に鋳込み合金塊を得た。このようにして得られた合

金塊を680°Cで15時間加熱後、炉内放冷した。次いで該合金塊をジョークラッシャーで破碎した後、アルゴンガス中でスタンプミルを用いて-100meshまで粗碎し、次いで、振動ミルを用いて平均粒子径5μmまで粉碎した。このようにして得られた合金粉末を実施例1と同様の操作を行って実施例36～43の焼結体を得た。また比較例13～20として、原料のマンガンを除いたうえ、表4の組成になるように計量・配合した以外は、上記実施例と

同様の操作を行つて焼結体を得た。このようにして得られた焼結体の160°Cにおける不可逆減磁率、粒界相におけるC量、磁性結晶粒径、粒界相の厚み及び磁気特性を実施例1と同一の方法で評価し、その結果を表4に示した。表4から明らかなようにマンガンを添加した実施例*

*36~43の焼結体はいずれも対応する比較例13~20のマンガン無添加のもの比べて不可逆減磁率が小さいことがわかる。

【0062】

【表4】

実施例	組成	不可逆減磁率(%)	B _r (KG)	I _{dc} (KOe)	(B _H) _{max} (M.G.Oe)	粒界相中含合量C(wt.%)	粒界相の厚み(μm)	磁性結晶粒径(μm)
36	17Nd-1Dy-58Fe-15Co-1B-7C-1Mn	-1.8	12.58	15.5	38.2	4.2	0.014~5.6	0.5~35
37	19Nd-8Pr-58Fe-15Co-1B-7C-1Mn	-1.4	12.51	18.7	35.4	4.3	0.010~6.1	0.7~37
38	19Nd-8La-58Fe-15Co-1B-7C-1Mn	-17.5	16.39	9.4	21.4	4.1	0.011~5.8	1.2~38
39	19Nd-8Sm-58Fe-15Co-1B-7C-1Mn	-30.1	16.91	6.7	27.1	4.0	0.009~5.8	0.9~41
40	19Nd-8Y-58Fe-15Co-1B-7C-1Mn	-18.3	7.55	9.1	11.6	4.2	0.011~6.1	1.5~51
41	17Nd-1Ho-58Fe-15Co-1B-7C-1Mn	-2.2	12.51	14.1	35.7	4.7	0.019~7.9	0.5~32
42	19Nd-0.5Tb-0.5Er-58Fe-15Co-1B-7C-1Mn	-2.3	12.41	19.9	32.2	4.6	0.012~6.9	1.1~34
43	17Nd-0.5Tb-0.5Dy-58Fe-15Co-1B-7C-1Mn	-1.9	12.43	15.1	33.8	4.3	0.007~6.2	0.8~33
比13	17Nd-1Dy-58Fe-15Co-1B-7C	-3.1	13.84	12.2	38.8	4.3	0.012~5.8	0.7~37
比14	10Nd-8Pr-59Fe-15Co-1B-7C	-15.3	12.57	9.9	38.2	4.4	0.009~6.1	0.9~39
比15	19Nd-8La-59Fe-15Co-1B-7C	-23.8	18.36	8.0	21.6	4.3	0.012~5.5	1.1~41
比16	19Nd-8Sm-59Fe-15Co-1B-7C	-34.1	10.96	5.1	27.2	4.5	0.007~5.8	0.8~42
比17	19Nd-8Y-59Fe-15Co-1B-7C	-25.2	7.87	1.7	11.5	4.0	0.010~6.3	1.3~49
比18	17Nd-1Ho-59Fe-15Co-1B-7C	-6.2	12.57	12.0	38.8	4.8	0.009~6.9	0.8~34
比19	17Nd-0.5Tb-0.5Er-59Fe-15Co-1B-7C	-7.0	12.47	11.0	34.2	4.1	0.010~6.3	0.9~37
比20	17Nd-0.5Tb-0.5Dy-59Fe-15Co-1B-7C	-3.5	18.51	12.8	35.6	4.7	0.009~6.1	1.1~34

【0063】

【実施例4-4】実施例1と同組成の合金微粉末を無磁場中で成形した以外は、全て実施例1と同様の操作を行つて実施例1と同組成の焼結体を得た。比較例21として、合金微粉末を無磁場中で成形した以外は、比較例1と同様の操作を行つて比較例1と同組成の焼結体を得た。このようにして得られた焼結体の160°Cにおける不可逆減

磁率、粒界相におけるC量、磁性結晶粒径、粒界相の厚み及び磁気特性を実施例1と同一の方法で評価し、その結果を表5に示した。表5から明らかなように、ニオブを添加した焼結体は比較例21の無添加のものに比べて不可逆減磁率が小さいことが分かる。

【0064】

【表5】

実施例	組成	不可逆減磁率(%)	B _r (KG)	I _{dc} (KOe)	(B _H) _{max} (M.G.Oe)	粒界相中含合量C(wt.%)	粒界相の厚み(μm)	磁性結晶粒径(μm)
44	18Nd-56Fe-15Co-1B-7C-3Nb	-2.2	7.81	13.9	9.6	4.5	0.008~7.9	1.5~36
比21	18Nd-59Fe-15Co-1B-7C	-6.9	7.89	11.8	9.9	4.3	0.01~8.1	1.3~39

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

H01F 1/053